第27卷 第6期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.6
2015年11月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Nov. 2015

# $MoO_4^{2-}$对2205双相不锈钢氢脆敏感性的影响

郑传波 唐祝君 申小兰
江苏科技大学材料科学与工程学院 镇江 212003

**摘要:** 采用电化学阻抗谱研究了钼酸盐在双相不锈钢表面的吸附行为,进而研究钼酸盐对2205双相不锈钢氢渗透行为的影响。结果表明,$MoO_4^{2-}$通过吸附,在试样表面形成一层表面阻挡膜;$MoO_4^{2-}$能够抑制H原子在双相不锈钢表面的吸附,降低表面的H数量以及氢的浓度梯度,使H原子在双相不锈钢中的扩散驱动力减小,降低氢原子在双相不锈钢中的扩散速率和双相不锈钢的氢脆敏感性。

**关键词:** 双相不锈钢 $MoO_4^{2-}$ 电化学阻抗 氢渗透 氢脆敏感性
**中图分类号:** TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)06-0590-05

# Effect of Molybdate Ion on Hydrogen Embrittlement of 2205 Duplex Stainless Steel

ZHENG Chuanbo, TANG Zhujun, SHEN Xiaolan

*School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China*

**Abstract:** In this paper, electrochemical impedance has been used to investigate the adsorption of $MoO_4^{2-}$ on the surface of 2205 duplex stainless steel (DSS), and further, the effect of $MoO_4^{2-}$ on hydrogen permeation behavior of DSS has been investigated. The results revealed that molybdate ion formed a film on the steel surface by adsorption, which could act as a barrier for the adsorption of H atom, thereby, the hydrogen diffusion rate was declined; the susceptibility to hydrogen embrittlement of 2205 DSS in sodium chloride solution was decreased by the presence of molybdate ion.

**Key words:** duplex stainless steel, molybdate ion, electrochemical impedance, hydrogen permeation, hydrogen embrittlement susceptibility



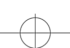
## 1 前言

H给材料带来的损伤是非常有害的,往往是没有前兆的。氢致损伤的形式又有许多种:氢脆(氢致塑性损失),氢诱发裂纹,高温氢腐蚀以及氢致马氏体开裂等。其中最突出的就是材料的氢脆。如果材料发生氢脆,则材料在较低的应力条件下就会发生开裂、断裂,甚至爆炸等危害人身安全的事故,所以控制和预防氢脆是非常有必要的。

影响氢脆的因素有很多,包括内在原因(材料本身)和外在原因(如阴极保护)。其中内在原因具体指,材料的微观组织,位错,晶格间隙等,这些因素能够影响H在材料中的扩散[1]。文献[2,3]指出H在铁素体中的扩散率高于其在奥氏体中的扩散率;文献[4,5]提出双相不锈钢中的奥氏体是H的陷阱,可以阻碍H的扩散;一些析出相,如MnS,$Al_2O_3$也可以作为H陷阱,阻碍H的扩散[6];并且,奥氏体的形态也会影响H的扩散,如文献[7,8]指出,粗大的奥氏体阻碍H扩散的能力比细小的奥氏体阻碍H扩散的能力弱。

H在材料中的扩散驱动力主要为氢浓度梯度,H会从高浓度区向浓度低区扩散[9]。目前,大多数的研究集中于材料组织对H渗透行为的影响,而对于阻碍H吸附来改变H渗透行为的研究较少。环境中产生的H会吸附于材料表面,通过扩散进入材料的

定稿日期: 2015-01-19
基金项目: 江苏省自然科学基金项目 (BK20141292) 资助
作者简介: 郑传波,男,1980年生,博士,副教授
通讯作者: 郑传波,E-mail: chuanbo.zheng@gmail.com,研究方向为金属材料腐蚀防护及电化学
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.396



内部，破坏材料的力学性能。文献[10]中指出$MoO_4^{2-}$通过与$Cl^-$竞争吸附来延缓点蚀的发生。但是，关于$MoO_4^{2-}$对氢渗透的影响的研究尚未有相关报道。本文以2205双相不锈钢为研究对象，利用电化学阻抗研究了$MoO_4^{2-}$在试样表面的吸附行为；并借助氢渗透曲线，研究了$MoO_4^{2-}$对2205双相不锈钢氢渗透行为的影响。

## 2 实验方法

本实验所用材料为SAF2205双相不锈钢棒材，直径为40 mm，其成分为C 0.014%，S 0.023%，S 0.001%，Cr 22.39%，Ni 5.68%，N 0.17%，Mo 3.13%，Mn 1.38%，Si 0.39%、其余为Fe。对实验所用2205双相不锈钢棒材进行950 ℃保温30 min，水冷的固溶处理。

电化学阻抗实验温度为室温，溶液介质为0.1 mol/L NaCl溶液和含不同浓度$Na_2MoO_4$ (0.005，0.05和0.2 mol/L)的0.1 mol/L NaCl混合溶液。激励信号为幅值5 mV的正弦波，测量频率为$10^5$~$10^{-2}$ Hz。利用ZSimpWin软件进行阻抗拟合。阻抗实验的目的是研究$MoO_4^{2-}$的吸附。

将固溶处理后的2205双相不锈钢切成厚度为0.8 mm的圆片试样，并用砂纸打磨两侧表面至厚度为0.3 mm，抛光后，在试样边缘焊上铜导线，再用丙酮超声波清洗并吹干，制成氢渗透试样。将清洗干净的氢渗透试样进行单面的表面镀镍，电镀液的成分为250 g/L $NiSO_4$+45 g/L $NiCl_2$+40 g/L $H_3BO_4$，镀镍温度为20 ℃左右，电流密度为10 mA/cm$^2$，镀镍时间300 s。

氢渗透装置采用D-S双电解池，其中一侧为阴极充氢槽，一侧为阳极槽，镀镍面与阳极槽溶液接触。阳极槽内溶液为0.2 mol/L NaOH溶液，阴极充氢槽内溶液为0.2 mol/L $H_2SO_4$溶液+0.4 g硫脲。所用参比电极为Hg/HgO参比电极，辅助电极为铂电极。充氢时，阳极槽内加入0.2 mol/L NaOH溶液，同时给定0.2 V (相对于参比电极) 的电位。待背景电流密度降至很低 (≤1.2 μA) 后，向阴极充氢槽内加入0.2 mol/L $H_2SO_4$溶液+0.4 g硫脲，并通阴极充氢电流 (为5 mA/cm$^2$)。

慢应变速率拉伸的速率为$1\times10^{-6}$ s$^{-1}$，溶液介质分别为0.2 mol/L $H_2SO_4$溶液、0.2 mol/L $H_2SO_4$+0.05 mol/L $Na_2MoO_4$溶液，实验温度为室温。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $MoO_4^{2-}$对电化学阻抗谱 (EIS) 的影响

图1为室温下，2205双相不锈钢在0.1 mo/L NaCl溶液和不同浓度$MoO_4^{2-}$与0.1 mol/L NaCl溶液的混合溶液中的Nyquist图 (图1a) 和Bode图 (图1b)。

在图1a中，2205双相不锈钢在0.1 mol/L NaCl溶液中的电化学阻抗谱存在两个分别处于高频和低频的容抗弧，高频容抗弧表示电化学过程存在电荷转移的过程，低频容抗弧说明双相不锈钢表面存在一层钝化膜[11]。向溶液中加入$Na_2MoO_4$后，高频容抗弧变化不明显，低频容抗弧变化明显，说明$MoO_4^{2-}$对双相不锈钢的表面钝化膜有较大的影响。从图1b中可以看出，双相不锈钢在0.1 mol/L NaCl溶液和含有不同浓度$MoO_4^{2-}$的0.1 mol/L NaCl溶液中的Bode图中都存在两个时间常数，且$MoO_4^{2-}$影响Bode图的相位角峰值，以及阻抗模值。以上现象表明，$MoO_4^{2-}$能够改变工作电极的表面状态。在自钝化状态下，双相不锈钢形成的表面氧化膜是不均匀且存在缺陷的[12]。钝化膜的不完整性导致电化学界面被分成两个部分：电解质与$MoO_4^{2-}$的界面以及电解质与不锈钢的界面[13]。

图2为阻抗等效电路图，图2中，$R_1$为溶液电阻，$R_2$为电荷转移电阻，$R_3$为膜电阻，$C_{dl}$为双电层电容，$C_f$为膜电容。$R_3$和$C_f$描述$MoO_4^{2-}$的吸附行为。$R_2$和$C_{dl}$描述的是电荷转移过程。

室温下，双相不锈钢在不同溶液中的等效电路参数值如图3所示。图3a中，随着溶液中$MoO_4^{2-}$浓

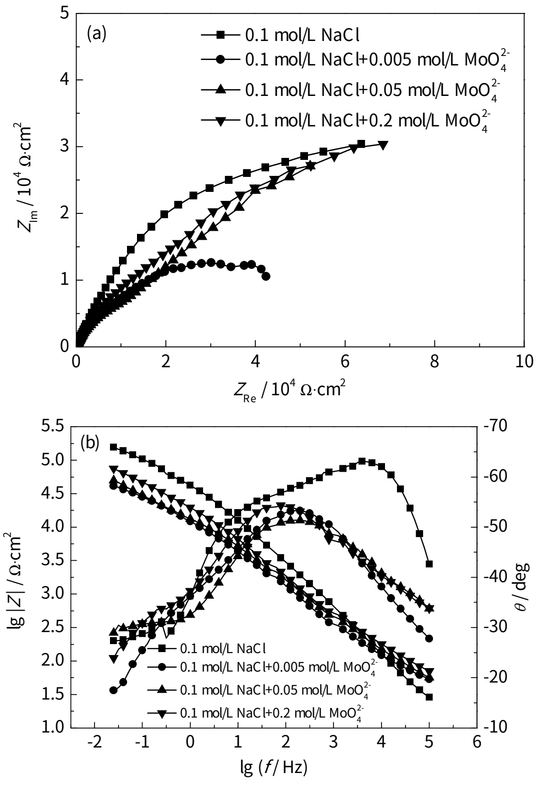



图1 2205双相不锈钢在含有不同浓度$MoO_4^{2-}$的0.1 mol/L NaCl溶液中的Nyquist图和Bode图

**Fig.1** Nyquist (a) and Bode (b) curves of 2205DSS in 0.1 mol/L NaCl with different concentration of $MoO_4^{2-}$

度的升高，$R_2$值升高，这与双相不锈钢表面发生电化学反应的阻力变大有关；随着$MoO_4^{2-}$浓度的升高，$C_{dl}$的值先升高后下降。当溶液中的$MoO_4^{2-}$浓度较低时，$C_{dl}$的值升高，说明暴露于电解质溶液中的试样面积变大或者双电层间距变小。从图3b中可以看出，随着$MoO_4^{2-}$浓度的升高，膜电阻的阻抗值先下降后升高，膜电容 ($C_f$) 的值先升高后下降。

研究表明[14]，在NaCl溶液中，$MoO_4^{2-}$和$Cl^-$存在竞争吸附。$MoO_4^{2-}$与$Cl^-$之间的竞争吸附的关系[15]如图4所示。当$MoO_4^{2-}$浓度较低时 (如图4a所示)，

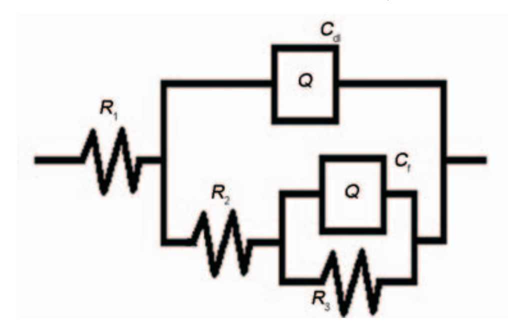
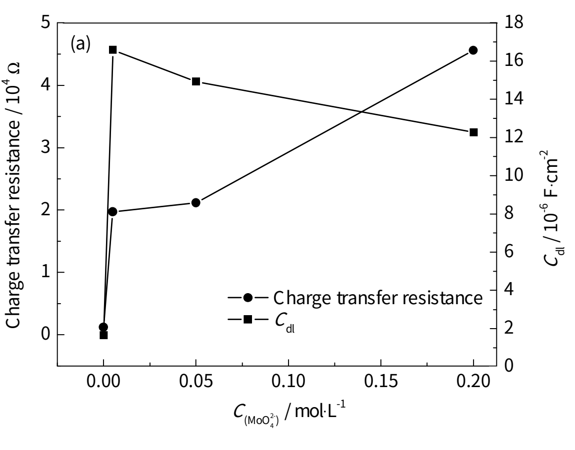



**图2** 双相不锈钢在溶液中的等效电路图

**Fig.2** Equivalent circuit of duplex stainless steel in solution



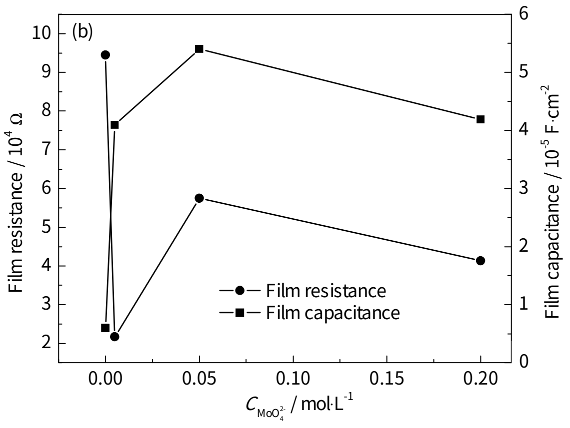




**图3** 2205双相不锈钢在不同浓度$MoO_4^{2-}$的溶液中$R_2$和$R_3$的参数值

**Fig.3** $R_2$ (a) and $R_3$ (b) values of 2205 DSS in 0.1 mol/L NaCl with different concentration of $MoO_4^{2-}$

$MoO_4^{2-}$会导致双相不锈钢表面的$Cl^-$出现局部集中的现象，导致$Cl^-$浓度局部升高，促使$Cl^-$对钝化膜的破坏，加速表面钝化膜的溶解，使原本存在缺陷的钝化膜的面积变小，双相不锈钢暴露于电解质溶液中的面积变大，导致$C_{dl}$的值升高。当$MoO_4^{2-}$的浓度升高时 (如图4b和c)，$MoO_4^{2-}$为主要吸附离子，使$Cl^-$脱离双相不锈钢表面，降低$Cl^-$在双相不锈钢表面的浓度，减小$Cl^-$破坏钝化膜的可能性，使$C_{dl}$的值下降。

图3b中相关值的变化趋势表明，在自腐蚀状态下，当$MoO_4^{2-}$浓度较低时，$MoO_4^{2-}$的引入使钝化膜厚度变小 ($C_f$值升高) 且膜阻抗降低，加快腐蚀的速度；当$MoO_4^{2-}$浓度较高时，$MoO_4^{2-}$的吸附使试样表面膜厚度变大 ($C_f$值下降) 且膜阻抗值上升，腐蚀速度减缓。

EIS的结果表明，在含有低浓度的$MoO_4^{2-}$的溶液中，$MoO_4^{2-}$会促进电化学反应进行；而当$MoO_4^{2-}$浓度较高时 (高于0.05 mol/L)，$MoO_4^{2-}$能够吸附于双相不锈钢表面，形成一层表面阻挡膜。

### 3.2 $MoO_4^{2-}$对2205双相不锈钢在硫酸中氢渗透行为的影响

950 ℃/30 min固溶处理的双相不锈钢在不同溶液中的氢渗透曲线如图5所示。

从图5中可以看出，硫酸溶液中的氢渗透曲线存在$H^+$电流密度，说明有H原子从双相不锈钢中透过，且H原子在双相不锈钢薄片试样另一端被氧化

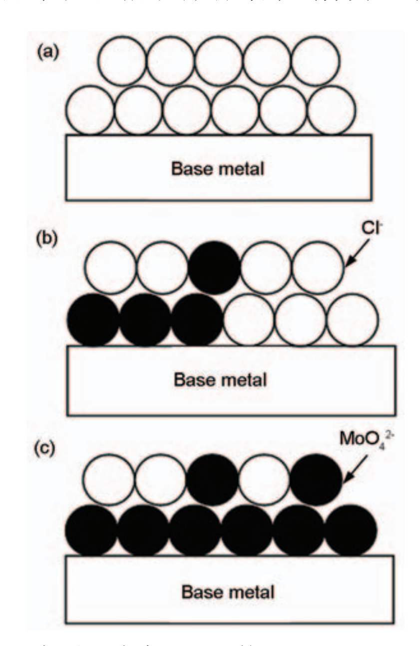



**图4** 含不同浓度$MoO_4^{2-}$的0.1 mol/L NaCl溶液中两种离子的吸附示意图

**Fig.4** Schematic diagram of ion adsorption in 0.1 mol/L NaCl with different concentration of $MoO_4^{2-}$ (a) $Cl^-$ adsorption; (b) $Cl^-$ and $MoO_4^{2-}$ competition adsorption; (c) $MoO_4^{2-}$ adsorption

成$H^+$；相同的测量时间内，甚至当充氢时间为50 h时，在含有$MoO_4^{2-}$的硫酸溶液中，未见$H^+$电流密度，说明此时H原子未能从双相不锈钢薄片的一端穿透至薄片的另一端面。从以上结果可以看出，在硫酸溶液中，$MoO_4^{2-}$阻碍氢原子透过双相不锈钢，降低H原子在双相不锈钢中的扩散速率。

影响双相不锈钢氢扩散的因素包括内在原因(材料本身)和外在原因(如阴极保护，环境)。内在原因具体指，材料的微观组织，位错，晶格间隙等，这些因素能够影响H在材料中的扩散[16]。图5中的现象说明，$MoO_4^{2-}$对2205双相不锈钢在硫酸溶液中的H渗透行为产生影响。由阴极充氢产生的一部分H原子结合生成$H_2$逸出溶液，另一部分以原子态的形式吸附于双相不锈钢表面，进而渗入试样中。一方面，EIS结果表明，溶液中的$MoO_4^{2-}$能够吸附于双相不锈钢表面，形成一层阻挡膜，使H原子可吸附位置减少，降低双相不锈钢表面氢原子的数量，导致双相不锈钢表面的H原子浓度降低；另一方面，由反应式[17,18]:

$$7MoO_4^{2-}+8H^+ \Leftrightarrow Mo_7O_{24}^{6-}+4H_2O \quad (1)$$

$$Mo_7O_{24}^{6-}+7H^+ +HMoO_4^- \Leftrightarrow Mo_8O_{24}^{4-}+4H_2O \quad (2)$$

可知，$MoO_4^{2-}$在酸性溶液中会发生缩聚反应生成同多酸盐和$H_2O$。H在双相不锈钢中的扩散的驱动力为H原子浓度梯度，$MoO_4^{2-}$的吸附降低双相不锈钢表面的H原子浓度，使氢原子浓度梯度下降，导致H原子在双相不锈钢中的扩散驱动力下降，使氢在双相不锈钢中的扩散速率降低。

因此，$MoO_4^{2-}$降低H扩散速率的主要方式是钼酸根离子或其反应产物(同多酸盐)与H原子竞争吸附，于试样表面形成一层阻挡膜，阻碍H原子的吸附。

950 ℃/30 min固溶处理的2205双相不锈钢在

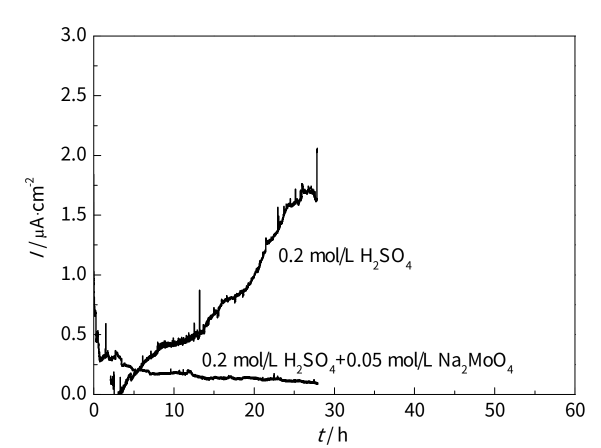



图5 $MoO_4^{2-}$加入前后，经950 ℃/30 min固溶处理的双相不锈钢的氢渗透曲线

**Fig.5** Hydrogen permeation curves of 950 ℃/30 min solution treated DSS before and after addition of $MoO_4^{2-}$

0.2 mol/L $H_2SO_4$溶液、0.2 mol/L $H_2SO_4$+0.05 mol/L $Na_2MoO_4$溶液中的慢应变速率拉伸曲线如图6所示。慢应变速率拉伸断裂后，试样的断面收缩率和延伸率的值如表1所示。不同溶液中，950 ℃/30 min固溶处理的2205双相不锈钢在不同溶液中的断口形貌如图7所示。

从表1中可以看出，950 ℃/30 min固溶处理的2205双相不锈钢在空气中的断面收缩率和延伸率分别为62.2%和42.5%；在0.2 mol/L $H_2SO_4$溶液中，断面收缩率和延伸率分别降至31.8%和29.9%，氢脆敏感性较高；在0.2 mol/L $H_2SO_4$ + 0.05 mmol/L $Na_2MoO_4$溶液中，断面收缩率和延伸率分别上升为56.1%和38.5%。可以看出，$MoO_4^{2-}$使双相不锈钢的塑性损失变小，氢脆敏感性降低。从图7的断口形貌中可以看出，向溶液中引入$MoO_4^{2-}$后，双相不锈钢的断口形貌中韧窝的数量增加且韧窝变细小，韧性损失降低，氢脆敏感性降低。

腐蚀产生的H原子渗入材料中，增加材料的氢脆敏感性，降低材料的耐应力腐蚀性能[19,20]。$MoO_4^{2-}$加入至溶液中后，抑制H原子在材料表面的吸附，降低试样表面的H原子浓度，减小H原子的浓度梯度，

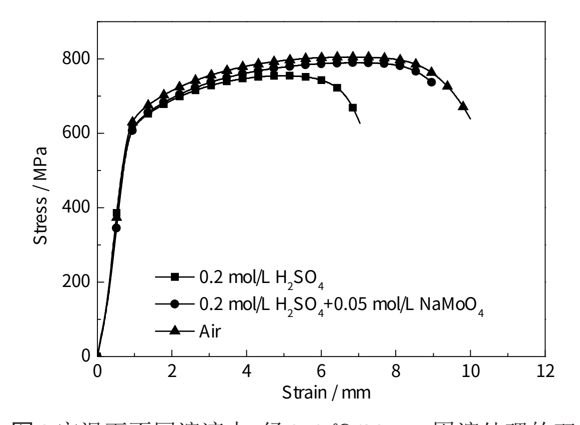



图6 室温下不同溶液中，经950 ℃/30 min固溶处理的双相不锈钢慢应变速率拉伸曲线

**Fig.6** Stress-strain curves of 950 ℃/30 min solution treated DSS in different solution at room temperature

**表1 室温下不同溶液中，经950 ℃/30 min固溶处理的双相不锈钢慢应变拉伸性能**

**Table 1 Values corresponding to stress-strain curves of 950 ℃/30 min solution treated DSS in different solution at room temperature**

| Solution | Reduction of area / % | Elongation / % |
|---|---|---|
| Air | 62.2 | 42.5 |
| 0.2 mol/L $H_2SO_4$ | 31.8 | 29.9 |
| 0.2 mol/L $H_2SO_4$+ 0.05 mol/L $Na_2MoO_4$ | 56.1 | 38.5 |

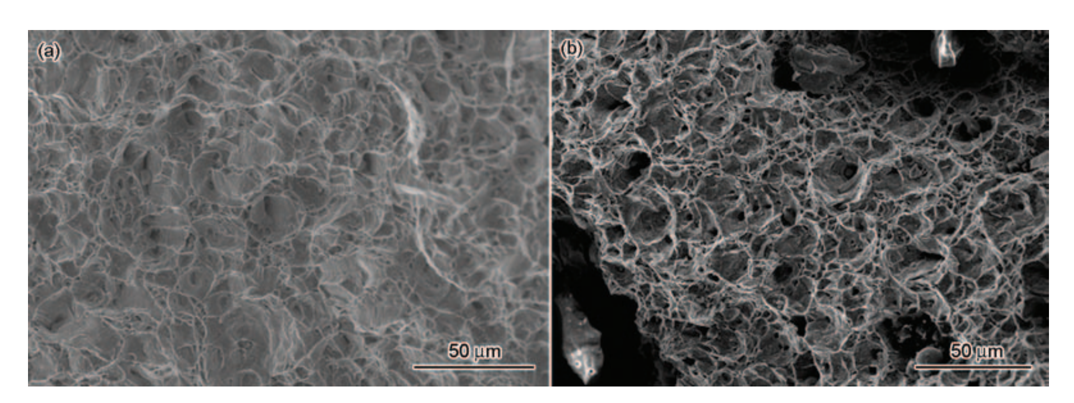



**图7** 室温下, 不同溶液中, 经950 ℃/30 min固溶处理的2205双相不锈钢的断口形貌

**Fig.7** Fracture morphologies of 950 ℃/30 min solution treated 2205 DSS in different solutions at 20 ℃: (a) 0.2 mol/L $H_2SO_4$, (b) 0.2 mol/L $H_2SO_4$+0.05 mmol/L $Na_2MoO_4$

降低H原子扩散的驱动力,使得H原子不易渗入材料中,降低材料的氢脆敏感性,改善材料的耐应力腐蚀性能。

## 4 结论

(1) $MoO_4^{2-}$通过吸附,可以在双相不锈钢表面形成一层与$MoO_4^{2-}$浓度相关的表面膜层。

(2) $MoO_4^{2-}$能够抑制H原子在双相不锈钢表面的吸附,降低吸附于表面的氢原子数量,使H原子浓度梯度下降,降低H原子扩散的驱动力,使H原子透过试样的所需时间从13 h增至50 h以上,降低H原子在双相不锈钢中的扩散速率。

(3) $MoO_4^{2-}$与H存在竞争吸附,能够降低双相不锈钢的氢脆敏感性,改善材料的耐应力腐蚀性能,使材料的断面收缩率和延伸率分别提高约24%和10%。

## 参考文献

[1] Mike J D. Use of the Devanathan-Stachurski cell to measure hydrogen permeation in aluminum alloys [J]. Corros. Sci., 2002, 44(4): 829

[2] Turnbull A, Hutchings R B. Analysis of hydrogen atom transport in a two phase alloy [J]. Mater. Sci. Eng., 1994, 177(1/2): 161

[3] Askari A, Das S. Practical numerical analysis of a crack near a weld subjected to primary loading and hydrogen embrittlement [J]. J. Mater. Process. Technol., 2006, 173(1): 1

[4] Owczarek E, Zakroczymski T. Hydrogen transport in a duplex stainless steel [J]. Acta Mater., 2000, 48(12): 3059

[5] Zakroczymski T, Owczarek E. Electrochemical investigation of hydrogen absorption in a duplex stainless steel [J]. Acta Mater., 2002, 50(10): 2701

[6] Girish K P, Hidenori T, Yu-ichi K. Hydrogen distribution and hydrogen cracking susceptibility of a martensitic-austenitic steel welding wire [J]. Mater. Lett., 2014, 136(1): 22

[7] Solheim K G, Solberg J K, Walmsley J, et al. The role of retained austenite in hydrogen embrittlement of supermartensitic stainless steel [J]. Eng. Fail. Anal., 2013, 34: 140

[8] Bilmes P D, Solani M, Llorente C L. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr-NiMo martensitic steel weld metal [J]. Mater. Charact., 2001, 46(4): 285

[9] Zakroczymski T, Glowacka A, Swiatnicki W. Effect of hydrogen concentration on the embrittlement of a duplex stainless steel [J]. Corros. Sci., 2005, 47(6): 1403

[10] Eghbali F, Moayed M H, Davoodi A, et al. Critical pitting temperature (CPT) assessment of 2205 duplex stainless steel in 0.1 M NaCl at various molybdate concentrations [J]. Corros. Sci., 2011, 53(1): 513

[11] Zhang H, Zhao Y L, Jiang Z D. Effects of temperature on the corrosion behavior of 13Cr martensitic stainless steel during exposure to $CO_2$ and $Cl^-$ environment [J]. Mater. Lett., 2005, 59(27): 3370

[12] Girault P, Grosseau-poussard J L, Dinhut J F, et al. Influence of a chromium ion implantation on the passive behaiorior of nickel in artificial seawater: An EIS and XPS study [J]. Nucl. Instr. Methods Phys. Res., 2001, 174(4)B: 439

[13] Liu C, Bi Q, Matthews A. EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution [J]. Corros. Sci., 2001, 43(10): 1953

[14] Moayed M H, Newman R C. Deterioration in critical pitting temperature of 904L stainless steel by addition of sulfate ions [J]. Corros. Sci., 2006, 48(11): 3513

[15] 廖家兴, 蒋益明, 吴玮巍等. 含$Cl^-$溶液中$SO_4^{2-}$对316不锈钢临界点蚀温度的影响 [J]. 金属学报, 2006, 42(11): 1187

[16] Vigdis O, Afaf S, Lise J, et al. FE simulation of hydrogen diffusion in duplex stainless steel [J]. Int. J. Hydrogen Energy, 2014, 39(6): 1156

[17] Ilevbare G O, Burstein G T. The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions [J]. Corros. Sci., 2003, 45(7): 1545

[18] Pardo A, Merino M C, Coy A E, et al. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels-combining effects of Mn and Mo additions [J]. Corros. Sci., 2008, 50(6): 1796

[19] 张体明, 赵卫民, 郭望. 阴极保护下X65钢在模拟海水中的氢脆敏感性研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(4): 315



